

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-027522

(43)Date of publication of application : 30.01.1996

(51)Int.Cl.

C21D 9/46

C22C 38/00

C22C 38/16

(21)Application number : 06-165228

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 18.07.1994

(72)Inventor : KATSU SHINICHIRO

(54) PRODUCTION OF STEEL SHEET FOR DIRECT ONE COATING PORCELAIN ENAMELING

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a steel sheet for direct one coating porcelain enameling, hardly causing porcelain enameling defects, such as fishscale and blister.

CONSTITUTION: A continuously cast slab, which has a composition consisting of, by weight, $\leq 0.0025\%$ C, $\leq 0.02\%$ Si, $0.20-0.50\%$ Mn, $\leq 0.010\%$ P, $\leq 0.020\%$ S, $\leq 0.0030\%$ N, $0.0300-0.0600\%$ O (oxygen), $0.0020-0.0080\%$ B, $0.020-0.060\%$ Cu, and the balance Fe with impurities and satisfying the inequality $P(\%) \leq 10 \times [B(\%) = (11/14)N(\%)]$, is hot-rolled, cold-rolled, and then annealed at a temp. in the region between the recrystallization temp. and the Ac3 point. By this method, the steel sheet, hardly causing defects, such as fishscale and blister, excellent in adhesion of porcelain enamel, and suitable for use in the production of direct one coated porcelain enameled products, can be produced.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27522

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 1 D 9/46		L		
C 2 2 C 38/00	3 0 1	T		
38/16				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-165228

(22) 出願日 平成6年(1994)7月18日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 勝 信一郎

茨城県鹿島郡鹿島町大字光3番地住友金属

工業株式会社鹿島製鉄所内

(74) 代理人 弁理士 穂上 照忠 (外1名)

(54) 【発明の名称】 直接一回掛けほうろう用鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ほうろう欠陥 (爪飛、泡) の発生しにくい直接一回掛けほうろう用鋼板の製造方法の提供。

【構成】 重量%で、C : 0.0025%以下、Si : 0.02%以下、Mn : 0.20~0.50%、P : 0.010 %以下、S : 0.020 *

$$P (\%) \leq 10 \times \{ B (\%) - (11/14) N (\%) \} \cdots (1)$$

【効果】 爪飛や泡などの欠陥が生じにくく、ほうろう密着性にも優れた直接一回掛けほうろう製品の製造に好適

* %以下、N : 0.0030%以下、O (酸素) : 0.0300~0.0600%、B : 0.0020~0.0080%およびCu : 0.020~0.060

%を含み、更に、下記 (1) 式を満足し、残部がFeおよび不純物である連続鋳造スラブを、熱間圧延および冷間圧延後、再結晶温度以上 A_{c3} 点以下の温度域で焼鈍する。

な鋼板を製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、C：0.0025%以下、Si：0.02%以下、Mn：0.20～0.50%、P：0.010%以下、S：0.020%以下、N：0.0030%以下、O（酸素）：0.0300～0.0600%、B：0.0020～0.0080%およびCu：0.020～0.06%

$$P(\%) \leq 10 \times \{B(\%) - (11/14)N(\%)\} \cdots (1)$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、泡、爪飛などのほうろう欠陥の発生しにくい直接一回掛けほうろう用鋼板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】連続 casting により製造されるほうろう用鋼板には、大別して、アルミニウム（Al）キルド鋼をベースとし、爪飛を防止するための水素トラップサイトとしてチタン（Ti）の炭窒化物やほう素（B）の窒化物を利用するTi添加鋼やB添加鋼と、特公昭59-25008号公報に示されるように、精錬段階での脱酸条件を適度にコントロールすることにより鋼中に多量の酸素（O）を含有させた高酸素鋼とがある。

【0003】Ti添加鋼やB添加鋼は優れた成形性を有しているものの、直接一回掛けほうろう用鋼板として用いた場合、泡や黒点などの表面欠陥が発生しやすいので、高酸素鋼が用いられる場合が多い。

【0004】高酸素鋼については、その使用が拡大する中で改良発明も提案されている。例えば、特開昭59-229463号公報では、連続 casting 時の気泡の発生を防止するため鋼中酸素量を制限するとともに、時効による成形性の劣化を防止するためにニオブ（Nb）、Bを添加したほうろう用鋼板が開示されている。また、特開平5-5128号公報には、ほうろう被覆の前処理工程で治具に接触した部分に発生する点錆がほうろう焼成時に泡や黒点を形成させるとして、りん（P）、いおう（S）、銅（Cu）、ニッケル（Ni）の含有量を限定し、かつ相互に関連させて規制したほうろう用冷延鋼板の製造方法が記載されている。

【0005】ほうろう用高酸素鋼は、爪飛防止のために鋼中に200ppm以上の酸素を含有させ、泡の発生防止のため炭素（C）量を0.0030～0.0050重量%とするのが一般的であり、前述した発明は時効による成形性の劣化や点錆部における泡や黒点の形成という新たな問題点についての改善を行ったものである。しかし、大量生産されるほうろう製品においては、O（酸素）量やC量が正常な※

$$P(\%) \leq 10 \times \{B(\%) - (11/14)N(\%)\} \cdots (1)$$

【0012】

【作用】以下、本発明方法について詳細に説明する。

【0013】まず、本発明方法で使用する素材鋼（連続 casting スラブ）に含有される各成分の作用効果とそれらの含有量の限定理由について説明する。なお、合金元素の「%」はいずれも「重量%」を意味する。

*0%を含み、更に、下記（1）式を満足し、残部がFeおよび不可避不純物である連続 casting スラブを、熱間圧延および冷間圧延を施した後、再結晶温度以上 A_{c3} 点以下の温度域で焼鈍することを特徴とする直接一回掛けほうろう用鋼板の製造方法。

※範囲でも、極わずかではあるが爪飛や泡が発生する場合がある。特に爪飛は、それが発生するまでに時間がかかるので十分に製品検査を行えない場合もあり、その発生率がわずか0.1%程度であったとしても、残りの99.9%の製品にも疑いがもたれるので、不良品の発生は許されない。

【0006】直接一回掛けほうろう被覆を行う場合、特に、ほうろうの品質に及ぼす鋼板の影響が大きいので、欠陥の発生率が極わずかであってもその対策は鋼板側で、すなわち鋼板の品質を改善することによって行い、爪飛や泡などの欠陥の発生しにくい、すなわち、ほうろう性に優れた鋼板を提供する必要がある。

【0007】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明は、直接一回掛けほうろう製品の製造に使用する鋼板であって、その量産時に発生する爪飛や泡などの欠陥の発生しにくい、ほうろう性に優れた鋼板の製造方法を提供することを課題としてなれたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、本発明者はO（酸素）量やC量以外の要因に着目し、検討を重ねた。その結果、O（酸素）量やC量以外にPの含有量を低下させ、Bを添加し、かつP、BおよびN量が所定の条件を満たす場合、爪飛や泡が発生しにくいことを見出した。

【0009】本発明の要旨は、下記の直接一回掛けほうろう用冷延鋼板にある。

【0010】重量%で、C：0.0025%以下、Si：0.02%以下、Mn：0.20～0.50%、P：0.010%以下、S：0.020%以下、N：0.0030%以下、O（酸素）：0.0300～0.0600%、B：0.0020～0.0080%およびCu：0.020～0.060%を含み、更に、下記（1）式を満足し、残部がFeおよび不可避不純物である連続 casting スラブを、熱間圧延および冷間圧延を施した後、再結晶温度以上 A_{c3} 点以下の温度域で焼鈍することを特徴とする直接一回掛けほうろう用鋼板の製造方法。

【0011】

【0014】C：Cは、0.0025%を超えて含有させるとほうろう焼成時に泡が発生しやすくなり、また時効による加工生の劣化も問題となる。従って、その含有量を0.0025%以下とし、極力低くするのが好ましい。

【0015】Si：Siはほうろう性に対する影響は小さいが、本発明方法で用いる素材鋼では積極的に添加する理

由もなく、少ない方が望ましい。従って、その含有量は、通常の製鋼工程で不可避免的に含まれるレベルである0.02%以下とした。

【0016】Mn:MnはO(酸素)と結びついて、鋼中でMnO介在物として存在し、これが水素のトラップサイトになり爪飛を防止する。このMnの作用効果を発揮させるためにはMnを0.20%以上含有させることが必要であるが、一方、0.50%を超えて含有させると加工性が低下する。従って、Mnの含有量は0.20~0.50%とした。

【0017】P:Pは成形性を劣化させる不純物であるからその含有量は低いほどよく、0.010%以下とした。

【0018】S:Sも不可避免的に含まれる不純物でその含有量は低いほどよい。S含有量が高すぎるとCと同様にほうろう焼成時に泡が発生しやすくなり、また、熱間圧延中に赤熱脆化による割れが発生し、表面疵の原因にもなる。従って、Sの含有量はそのような悪影響の少ない0.020%以下とした。

【0019】N:本発明方法で用いる素材鋼ではNも不純物であり、0.0030%を超えて含有させると時効による加工性の劣化が問題となる。従って、その含有量は0.00*20

$$P(\%) \leq 10 \times \{B(\%) - (11/14)N(\%)\} \cdots (1)$$

図1は、表1に示す組成範囲のスラブを1200~1250℃に加熱後、870~920℃の仕上げ温度で熱間圧延し、560~600℃で巻き取り後、酸洗および冷間圧延し、800~820℃で連続焼鈍して得られた冷延鋼板について、表2に示す条件でほうろう被覆を施し、ほうろう性能(爪飛および泡の発生の有無)を評価した結果である。表2における条件①は、爪飛の発生を加速するための条件で、前処理工程である硫酸酸洗時間と、Niフラッシュの処理時間を通常の1/3以下としてほうろう皮膜の密着性を低下させ、さらに加湿雰囲気中で焼成することにより、爪飛の原因になる水素をより多く鋼中に侵入させることができる。条件②は、前処理(硫酸酸洗)時間を通常の3倍とし、泡の原因と言われている前処理後のスマットをより多く生成させる条件である。なお、条件③は通常用いられている条件である。従って、図1は、供試材すべてを①または②の条件でほうろう被覆処理し、爪飛の評価は①の条件で処理したものについて、泡の評価は②の条件で処理したものについて行った結果である。

【0024】図1の結果から、爪飛および泡の発生を防止するには、Pの含有量を0.010%以下とし、かつ、 $P(\%) \leq 10 \times \{B(\%) - (11/14)N(\%)\}$ の条件が満たされていることが必要である。 $B(\%) - (11/14)N(\%)$ は、BNとして固定されない固溶のBを意味し、11/14はN量をB量に換算するための係数である。

【0025】P、BおよびNが上記の条件を満たすことが必要な理由は明らかではないが、OやCが規定条件内であっても爪飛や泡が発生しやすい鋼においては、前処理(硫酸酸洗)後に鋼板表面の粒界が異常にエッチング

* 30%以下とした。

【0020】O(酸素):Oは酸化物系介在物を形成して耐爪飛性を高める重要な成分であり、そのためには0.0300%以上含有させることが必要である。一方、その含有量が0.0600%を超えると酸化物系介在物が増えすぎ、成形段階でこれらの介在物が起点となって割れが発生したり、ほうろう被覆の前処理工程である硫酸酸洗時に鋼中に侵入した水素が介在物のまわりでガス化して膨張し、鋼板の表面がふくれる、いわゆるフクレと称する欠陥が発生する。従って、O(酸素)の含有量は0.0300~0.0600%とした。

【0021】B:Bは爪飛や泡の発生を防止する上で有効な成分である。その効果を十分に発揮させるためには、0.0020%以上含有させることが必要であり、一方、0.0080%を超えて含有させると加工性が劣化するので、Bの含有量は0.0020~0.0080%とした。

【0022】さらに、前述のように、P、BおよびNの含有量が下記(1)式を満たすことが必要である。

【0023】

されているのが認められることから、Pの低減やBの添加はその抑制に効果があるものと考えられる。

【0026】Cu:Cuは、ほうろう被覆の前処理(硫酸酸洗)後に鋼板の表面に微細な凹凸を形成させてほうろう皮膜の密着性を向上させる重要な元素であり、その効果を発揮させるためには0.020%以上含有させることが必要である。しかし、含有量が0.060%を超えると、酸洗中のエッチング速度が低下し、通常の酸洗条件ではかえって鋼板表面に凹凸が形成されにくく、密着性が低下する。従って、Cuの含有量は0.020~0.060%とした。

【0027】本発明方法は、上記の成分を有する連続 casting によって casting されたスラブを、熱間圧延および冷間圧延後、再結晶温度以下に焼鈍する直接一回掛けほうろう用鋼板の製造方法である。

【0028】熱間圧延は通常行われている条件で行えばよいが、加熱温度は1100~1300℃、仕上げ温度は加工性を確保するために870~950℃、巻き取り温度は560℃以下とすることが好ましい。

【0029】冷間圧延も常法に準じて行えばよい。

【0030】焼鈍は、連続焼鈍、箱焼鈍のいずれであってもよい。また、スラブ段階でC量が高すぎる場合は、脱炭焼鈍を行ってもよい。

【0031】焼鈍温度は、加工性を確保するため、再結晶温度以上Ac₃点(約900℃)以下の温度域とする必要がある。特に加工性を高める必要がある場合は、連続焼鈍を行うのであれば780℃以上、箱焼鈍および脱炭焼鈍による場合は660℃以上とすることが好ましい。

【0032】

【実施例】表3に示す化学組成を有する連続 casting によ

て鋳込んだスラブを、1180～1240℃で加熱し、仕上げ温度 870～920℃で板厚 3.2mmまで熱間圧延した後 480～560℃で巻き取り、酸洗後、板厚 0.8mmに冷間圧延し、表 3 に示した条件で焼鈍した。

【0033】得られた冷延鋼板に前記表 2 に示した条件でほうろう被覆を施し、ほうろう性（爪飛、泡、およびほうろうの密着性）を評価した。なお、爪飛の評価は表 2 の条件①で被覆したものについて行い、ほうろう被覆後 2 週間経た後の試験片(100mm×200mm)について爪飛の有無を観察し、爪飛が発生しなかった場合は良好（後述の表 4 では○印で表示）、爪飛が 1 つでも発生した場合は不良（×印で表示）とした。泡の評価は表 2 の条件②で被覆したものについて行い、試験片(100mm×200mm)の中で最も泡の密集している箇所の 50mm×50mm の範囲における泡の発生数を数えて、4 個以下の場合は良好（○印）、5 個以上発生した場合は不良（×印）とした。また、密着性の評価は表 2 の条件③で被覆したものについて*

表 1

化 学 組 成 (単位：重量%、残部はFeと不純物)								
C	Si	Mn	P	S	Cu	N	O	B
0.0015 ～0.0028	0.008 ～0.012	0.23 ～0.31	0.004 ～0.022	0.004 ～0.012	0.030 ～0.044	0.0011 ～0.0028	0.0331 ～0.0462	0.0016 ～0.0041

【0037】

※ ※ 【表 2】
表 2

	条 件 ①	条 件 ②	条 件 ③
酸 洗	13% H_2SO_4 75℃×1min	13% H_2SO_4 75℃×15min	13% H_2SO_4 75℃×5min
Niフラッシュ	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 13g/ℓ 70℃×1min	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 13g/ℓ 70℃×5min	
軸 素	日本フェロー1553B 膜厚 100μm (片面)		
焼 成	880℃×2.5min 露点50℃		

【0038】

【表 3】

* て行い、指標としてPIE (Porcelain Enamel Institute) 試験機 (米国ほうろう規格に規定された方法に準拠) により得られた測定値を用い、80%以上であれば良好とした。

【0034】評価結果を表 4 に示す。本発明例 (供試材 No. 1～7) では、厳しいほうろう性評価試験条件下にあっても、いずれも良好なほうろう性を示した。

【0035】しかし、比較例 No. 8 では P、B および N の含有量が前記 (i) 式を満たしていないため爪飛および泡が発生し、No. 9 ではさらに B 含有量が少なく、爪飛が発生した。比較例 No. 10～12 は P の含有量が規定を超える場合で、泡の発生数が多く、No. 10 および 12 では爪飛も発生した。比較例の No. 13 では Cu の含有量が多すぎて密着性が低下し、No. 14 では O (酸素) の含有量が少なく爪飛が発生した。

【0036】

【表 1】

表 3

供試材 No.		化 学 組 成 (単位: 重量%、残部はFeと不純物)										焼鈍方式	焼鈍温度 (℃)
		C	Si	Mn	P	S	Cu	N	O	B	P*		
本 発 明 例	1	0.0018	0.008	0.32	0.007	0.012	0.033	0.0012	0.0471	0.0020	0.011	連続焼鈍	820
	2	0.0016	0.006	0.36	0.007	0.007	0.025	0.0025	0.0466	0.0028	0.008	"	790
	3	0.0022	0.005	0.38	0.004	0.006	0.022	0.0024	0.0458	0.0026	0.007	"	840
	4	0.0014	0.012	0.27	0.006	0.015	0.024	0.0018	0.0511	0.0029	0.015	"	815
	5	0.0024	0.008	0.31	0.010	0.011	0.044	0.0018	0.0465	0.0028	0.014	"	810
	6	0.0013	0.006	0.33	0.007	0.007	0.031	0.0014	0.0302	0.0033	0.022	箱 焼 鈍	720
	7	0.0011	0.008	0.32	0.008	0.005	0.028	0.0025	0.0375	0.0032	0.012	"	690
比 較 例	8	0.0018	0.008	0.25	0.008	0.013	0.033	0.0028	0.0462	0.0024	±0.002	連続焼鈍	800
	9	0.0021	0.012	0.33	0.005	0.008	0.042	0.0017	0.0561	±0.0016	±0.003	"	815
	10	0.0016	0.007	0.30	±0.018	0.015	0.050	0.0020	0.0436	0.0041	0.025	"	810
	11	0.0017	0.008	0.36	±0.014	0.004	0.045	0.0014	0.0442	0.0027	0.016	箱 焼 鈍	690
	12	0.0014	0.006	0.24	±0.017	0.012	0.032	0.0011	0.0481	±0.0017	±0.008	連続焼鈍	830
	13	0.0016	0.007	0.36	0.009	0.014	±0.072	0.0015	0.0496	0.0020	0.012	"	810
	14	0.0012	0.006	0.38	0.006	0.007	0.044	0.0012	±0.0163	0.0032	0.023	"	810

(注) 化学組成の欄のP* は $10 \times \{B(\%) - (11/14)N(\%)\}$ を意味する。

* 印は本発明で定める範囲から外れることを表す。

【0039】

* * 【表4】

表 4

供試材 No.	爪 飛	泡	密 着 性 (%)
本 発 明 例	1	○	99
	2	○	99
	3	○	100
	4	○	99
	5	○	100
	6	○	99
	7	○	99
比 較 例	8	×	99
	9	×	99
	10	×	100
	11	○	100
	12	×	99
	13	○	45
	14	×	99

(注) 爪飛 ○: 試験面(100mm×200mm)に爪飛の発生なし

×: 1個以上発生

泡 ○: 試験面(50mm×50mm)における発生数が4個以下

×: 5個以上発生

【0040】

【発明の効果】本発明方法によれば、爪飛や泡などの欠陥が発生しにくく、ほうろう密着性にも優れた直接一回掛けほうろう製品の製造に好適な鋼板を製造することが

できる。この鋼板を用いれば、量産時に極まれに発生するほうろう欠陥の発生を防止することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】爪飛および泡の発生に及ぼすP含有量と{B

(%) - (11/14) N (%) } 量の影響を示す図であ * *る。

【图 1】

